

PREPARATION OF 1*44DIHYDRO09*100DIHYDROXYANTHRACENE

Publication number: JP54122263 (A)

Publication date: 1979-09-21

Inventor(s): MATSUURA AKIRA; NAKATANI SHIYUICHI; NAGAOKA KAZUYA; YOSHIMOTO SHIGEO

Applicant(s): KAWASAKI KASEI CHEMICALS

Classification:

- International: C07C27/00; C07C37/00; C07C37/07; C07C39/12; C07C39/23; C07C67/00;
C07C27/00; C07C37/00; C07C39/00; C07C67/00; (IPC1-7): C07C37/00; C07C39/12

- European:

Application number: JP19780027762 19780313

Priority number(s): JP19780027762 19780313

Abstract of JP 54122263 (A)

PURPOSE: To prepare the title compound useful as industrial chemicals such as pesticides, easily, in high purity and high rate of reaction, by the isomerization of 1,4,4a,9a-tetrahydroanthraquinone in an inert solvent in the presence of an aromatic sulfonic acid. CONSTITUTION: The compound IV (1,4-dihydro-9,10-dihydroxyanthraquinone) is prepared by the isomerization of the compound III (1,4,4a,9a-tetrahydroanthraquinone) in the presence of 0.02-1 wt.% of an aromatic sulfonic acid, at 50- 150 deg.C. The compound III is prepared by the Diels-Alder reaction of the compound I (1,4-naphthoquinone) with the compound II (butadiene) in an inert solvent (pref. aromatic hydrocarbons such as benzene, alkylbenzene, etc.). The compound I is pref. obtained by the successive and selective extraction of gas obtained by the catalytic gas phase oxidation of naphthalene, first with an aqueous solvent and then with an aromatic hydrocarbon. USE: Accelerator for the digestion of pulp; antioxidant of rubber, raw material of anthrone, etc.

Data supplied from the espacenet database — Worldwide

③公開特許公報(A)

昭54-122263

④Int. Cl.²
C 07 C 39/12
C 07 C 37/00識別記号 ⑤日本分類
16 D 51⑥内整理番号 ⑦公開 昭和54年(1979)9月21日
7457-4H⑧発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑨1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアンスラセンの製造法

横浜市旭区川島町3092番7号

⑩発明者 長岡一也

横浜市緑区竹山3丁目1番8号

⑪特願 昭53-27762

吉本董男

⑫出願 昭53(1978)3月13日

川崎市川崎区桜本2丁目23番5

⑬発明者 松浦亮

号

大和市中央区林間4丁目25番14
号

⑭出願人 川崎化成工業株式会社

同 中谷修一

東京都中央区日本橋3丁目8番
2号

明細書

1. 発明の名称 1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアンスラセンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 1, 4, 9a, 9a-テトラヒドロアントラキノンを不活性溶媒中、芳香族スルホン酸の存在下に異性化することを特徴とする1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアンスラセンの製造法。

2. 芳香族スルホン酸を1, 4, 9a, 9a-テトラヒドロアントラキノン溶液に対して0.02～1重量%存在させ、50～150℃の温度で異性化する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 不活性溶媒が芳香族炭化水素である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 芳香族炭化水素がベンゼンまたはアルキルベンゼンである特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. ナフタレンの接触気相酸化で得られるナフトキノンと無水フタル酸を含む反応生成ガス

を水性媒体と接触せしめ、ナフトキノンと無水フタル酸をナフトキノンとフタル酸の水性スラリーとして捕集し、この水性スラリーから芳香族炭化水素溶媒によってナフトキノンを選択的に抽出、分離し、得られたナフトキノン溶液を必要ならば精製したのち、このナフトキノン溶液にブタジエンを加えてデュルスアルダー反応せしめ、得られた反応溶液を1, 4, 9a-テトラヒドロアントラキノン溶液として用いる特許請求の範囲第1項または第3項記載の方法。

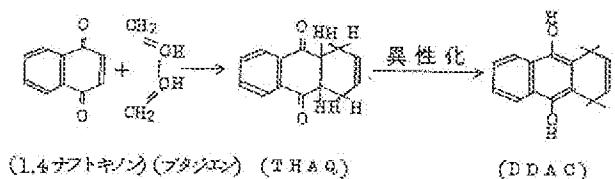
6. 溶媒がベンゼン、トルエンまたはキシレンである特許請求の範囲第5項記載の方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、1, 4, 9a, 9a-テトラヒドロアントラキノン(以下THAQと略す。)を異性化することにより1, 4-ジヒドロ-9, 10-ジヒドロキシアンスラセン(以下DDACと略す。)を製造する方法に関する。

THAQは、通常次の式に示すように1, 4-ナ

アトキノンとブタクエンとのいわゆるディール・スアルダー反応によつて製造される。



この丁草本をアルカリ等で異性化すれば上の式で示される D D A C が得られる。この D D A C は、これ自体農薬、パルプの蒸解促進剤もしくはゴムの老化防止剤等に用いられる他、アントロン等の原料としても用いられる重要な工業製品である。

従来、THAQを異性化しDDACを得る方法としては(1) THAQにアルカリ水溶液を作用させたのち酸析する方法、(2) THASに水性またはアルコール性塩酸、稀硫酸を作用する方法(米国特許第1,890,040号)、(3) THAQを酢酸中で加熱する方法(CA第53巻12830p(1958))が知られている。(1)の方法は

— 3 —

原料であるテフロロエチレン、一般に1,4-ナフトキノン（以下NKと略す。）と1,3-ブタジエン（以下BDと略す。）とを有機溶媒、例えばベンゼン、トルエンもしくはキシレン等の芳香族炭化水素などの非極性溶媒または酢酸もしくはエタノールなどのアルコール等の極性溶媒中で反応すれば容易に得られる。

本発明に用いられる不活性な溶媒としては、T H A G または D D A C と反応（例えば酸化、付加等）せず、T H A G を溶解する溶媒であればよい。例えばベンゼン、トルエン、もしくはキシレンなどのアルキルベンゼン等の芳香族炭化水素またはクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素に代表される非極性溶媒；酢酸、プロピオン酸もしくは酪酸などの低級脂肪族カルボン酸またはメタノール、エタノールなどのアルコールに代表される不活性な極性溶媒があげられる。

これらの溶媒の中で、THAGおよび触媒を溶解する反面、生成するDIDACを溶解しない

特别组S4-122263(2)

アルカリや酸などの副原料を必要とする上に工程が多く、しかも D.D.A.O はアルカリ性では極めて酸化されやすいためアントラキノンが混入しやすく純度の高い D.D.A.O を得るには不適当であり。(2) の方法は、装置の腐蝕性に問題があり、(3) の方法は、反応速度が遅い等の欠点がある。

本発明者等は、THAQを異性化しDDAOを製造する場合に反応速度が大きく、工業的に簡便な工程で高純度のDDAOを得る方法を検討した結果、芳香族炭化水素溶媒、酢酸等の不活性な有機溶媒にてTHAQを溶解し、パラトルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸を加え左としろ。THAQはDDAOにすみやかに異性化し、生成したDDAOがほど定量的に漏出することを見出し本発明を完成した。

本発明の方法は、TBAQを不活性溶媒中で
好ましくは不活性ガス雰囲気下、芳香族スルホ
ン酸の存在下に異性化することを特徴とするD
DACの製造法である。

卷之三

点を考慮すれば工業的に好ましいのは芳香族炭化水素である。

これらの溶媒の使用量は、通常 T H A Q を溶解しうる量。一般には T H A Q の濃度として 5 ~ 40%に相当する量から選ばれる。

本発明に用いられる異性化触媒すなわち芳香族スルホン酸としては、一般には容易に入手し易いベンゼンもしくはナフタレン核を有するスルホン酸が用いられる。例えばベンゼンスルホン酸；オルソー、メターやもしくはパラ-トルエンスルホン酸；キシレンスルホン酸；ヨーもしくはヨーナフタレンスルホン酸があげられる。その他チオナフタレンスルホン酸も用いられる。これらスルホン酸は前記溶媒に必要量溶解するので好ましい。

触媒の使用量は、溶媒の溶解度以下 T H A Q 溶液に対し通常 0.02~1%とくに好ましくは 0.05~0.8%が選ばれる。反応速度は大体において触媒濃度に比例するが、触媒濃度があまり高すぎても工業的にはあまり意味はない。

反応温度は一般的には50～150°C、とくに70～130°Cが選ばれる。150°C以上ではTHAQが変質(重合、アントロノ化)する傾向があり好ましくない。

反応時間は、触媒の種類、触媒濃度と反応温度で定まる。例えば0.1% THAQ-オルソキシレン溶液にて、その溶液に対して0.8%のパラトルエンスルホン酸を加え反応させる場合には反応温度80°Cをすれば約3時間、100°Cならば約50分間で反応は完結する。

本発明を実施する一般的な方法としては、生成DDACが酸化されやすいため窒素等の不活性ガスの雰囲気下において、THAQ溶液に所定量のパラトルエンスルホン酸などの触媒を攪拌しながら加え、50～150°Cとくに70～130°Cで一定時間反応せしめる。反応後、晶出したDDAOを汎過、洗浄、乾燥する。これによつて純度の高いDDAOを反応・汎過等の簡単な工程でほど定量的に取得することができる。

— 7 —

のように、該水性スラリーを加熱しフタル酸のみを溶解したのち、該溶液と溶媒とを接触させてN₂を溶媒抽出する方法または該スラリーからN₂とフタル酸結晶とを汎過等で分離して得た濁液ケイキを溶媒と接触させてN₂のみを抽出しフタル酸結晶とナフトキノン溶液に分離する方法があげられる。

次に実施例によつて本発明の方法を詳細に説明する。なお、本明細書において、「多」は断らをい限り「重量多」を表わす。

実施例1

攪拌機および温度計を備えた反応器にて、オルソキシレン(0.8と略す。)7.0部およびTHAQ 2.8部を加え、空気を窒素で置換したのち攪拌しながら80°C、100°Cまたは120°Cの各温度に保ち、種々の濃度のパラトルエンスルホン酸を添加して反応せしめた。反応終了後20°Cに冷却し、晶出した結晶を汎過し、0.8洗浄したのち水洗・乾燥し、取得したDDAOを秤量した。その結果を次表に示した。

さらに本発明の方法を工業的に有利に実施する態様として次の方法もあげられる。すなわちナフトタレンの接触酸化で得られるN₂と無水フタル酸を含む反応生成ガスを水性媒体と接触せしめ、N₂と無水フタル酸をN₂とフタル酸の水性スラリーとして捕集し、この水性スラリーから水と混和せずかつN₂を溶解する溶媒によってN₂を選択的に抽出、分離し、得られたN₂溶液を必要ならば精製したのち、このN₂溶液にブタジエンを加えてディールスアルダー反応せしめ、得られたTHAQ溶液に前述したような本発明の異性化反応条件を適用してDDAOを得ることができ。この方法によつて同一溶媒でN₂分離、ディールスアルダー反応および本発明の異性化反応を実施しうるので極めて有利である。この場合に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの芳香族炭化水素が好ましい。

前記水性スラリーからN₂を抽出する方法としては、例えば特開昭50-47989号公報

— 8 —

序 番 号	反応条件			生成物 DDAO収率 %
	触媒濃度 %(THAQ+O ₂ %)	反応温度 °C	反応時間 時間	
1	0.5	80	3.0	78
2	0.5	100	3.0	定量的
3	0.5	120	0.25	*
4	0.2	100	1.5	*
5	0.1	100	3.0	80

をみると、生成物がDDAOであることは赤外線吸収スペクトル分析で確認した。

実施例2

実施例1において、溶媒としてオルソキシレン7.0部の代りに酢酸10.0部を用いた他は、実施例1の%の反応条件でTHAQの異性化反応を実施した。生成したDDAO収率は97%であった。

実施例3

実施例1と同様の方法において、パラトルエンスルホン酸の代りにキシレンスルホン酸また

はα-ナフタレンスルホン酸を用いた結果を下
表に示した。

試験番号	触媒	反応条件			生成物
		触媒濃度 対(TDAQ+TOX) %	反応温度 ℃	反応時間 時間	
1	キシレン スルホン酸	0.3	100	10	定量的
2	α-ナフタレン スルホン酸	0.6	100	10	不溶

特許出願人 川崎化成工業株式会社
代表者 柴田健一

-11-